

Ilustración

La conductividad molar límite del BaCl_2 en agua y a 298 K es

$$\Lambda_m^\circ = (12.72 + 2 \times 7.63) \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} = 27.98 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Ejemplo 24.4 Utilización de medidas de conductividad para determinar un pK_a

La conductividad molar de una disolución 0.0100 M de CH_3COOH (aq) a 298 K es $\Lambda_m = 1.65 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Determinar el grado de ionización y el pK_a del ácido.

Método Para calcular α , utilizar la Ec. 37 con Λ_m° obtenida a partir de los datos de la Tabla 24.4. Calcular el pK_a sustituyendo α en la Ec. 35 y sabiendo que $pK_a = -\log K_a$.

Respuesta A partir de la Tabla 24.4 se obtiene $\Lambda_m^\circ = 39.05 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Por tanto, $\alpha = 0.0423$. De la Ec. 35 se obtiene $K_a = 1.9 \times 10^{-5}$, que implica $pK_a = 4.72$.

Comentario El valor termodinámico de pK_a se obtiene repitiendo la determinación a diferentes concentraciones y extrapolando a concentración cero.

Autoevaluación 24.4 La conductividad molar de una disolución 0.0250 M de HCOOH (aq) es de $4.61 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Determinar el pK_a del ácido.

[3.44]

Ejemplo 24.5 Cálculo de la fuerza termodinámica

Supongamos que la concentración de un soluto disminuye exponencialmente con la longitud de un recipiente. Calcular la fuerza termodinámica en el soluto a 25°C sabiendo que la concentración disminuye a la mitad en 10 cm.

Método Según la Ec. 65, la fuerza termodinámica se calcula diferenciando la concentración respecto a la distancia. Por tanto, escribir una expresión de la concentración en función de la distancia y diferenciarla. Recordar que $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$.

Respuesta La concentración varía con la posición según

$$c = c_0 e^{-x/\lambda}$$

siendo λ la constante de amortiguación. Por tanto,

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c}{\lambda}$$

La Ec. 65 implica que

$$F = \frac{RT}{\lambda}$$

Sabiendo que la concentración disminuye hasta $\frac{1}{2} c_0$ a $x = 10$ cm, se puede calcular λ de $\frac{1}{2} = e^{-(10 \text{ cm})/\lambda}$, de manera que $\lambda = (10 \text{ cm}/\ln 2)$. Así,

$$F = \frac{(8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times \ln 2}{1.0 \times 10^{-1} \text{ m}} = 17 \text{ kN mol}^{-1}$$

Autoevaluación 24.5 Calcular la fuerza termodinámica en las moléculas de masa molar M situadas en un tubo vertical en el campo gravitacional de la superficie de la Tierra y calcular F para moléculas de masa molar 100 g mol^{-1} . Comparar su magnitud con la calculada anteriormente.

[$F = -Mg$, -0.98 N mol^{-1} ; la fuerza producida por el gradiente de concentración es mucho más intensa que la provocada por el gradiente gravitacional]

Ejemplo 24.6 Interpretación de la movilidad de un ion

Utilizar el valor experimental de la movilidad para determinar el coeficiente de difusión, la conductividad molar límite y el radio hidrodinámico de un ion sulfato en disolución acuosa.

Método El punto de partida es la movilidad del ion (Tabla 24.5). El coeficiente de difusión se puede determinar a partir de la relación de Einstein, Ec. 70, y la movilidad iónica está relacionada con la conductividad por la Ec. 46. Para estimar el radio hidrodinámico del ion a utilizar la relación de Stokes-Einstein para hallar f y la ley de Stokes para relacionar f con a .

Respuesta Según la Tabla 24.5 la movilidad del ion SO_4^{2-} es $8.29 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Utilizando la Ec. 70,

$$D = \frac{uRT}{zF} = 1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

De la Ec. 46 se obtiene

$$\lambda = zuF = 16 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Finalmente, a partir de $f = 6\pi\eta a$ y utilizando para la viscosidad del agua (Tabla 24.3) el valor de 1.00 cP (o $1.00 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$):

$$a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 200 \text{ pm}$$

Comentario La longitud de enlace del SO_4^{2-} es de 144 pm, de manera que el radio calculado es plausible y coherente con un bajo grado de hidratación.

Autoevaluación 24.6 Repetir los cálculos para el ion NH_4^+ .

$[1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, 7.4 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}, 110 \text{ pm}]$
